

ALKOXY-SULFONATED AROMATIC POLYIMIDE AND ELECTROLYTE MEMBRANE CONTAINING THE SAME**Publication number:** JP2004155998**Publication date:** 2004-06-03**Inventor:** OKAMOTO KENICHI, KITA HIDETOSHI, BO KENKA, HIRANO TETSU HARU, KIUCHI MASAYUKI, UEDA MASAHIRO, NAKAMURA KAZUMASA**Applicant:** YAMAGUCHI TECHNOLOGY LICENSING, UBE INDUSTRIES, SHINEI KK**Classification:****- International:** C08J5/22; C08G73/10; H01B1/06; H01M8/02; H01M8/10; H01M8/02; H01M8/10; C08J5/20; C08G73/00; H01B1/06; H01M8/02; H01M8/10; H01M8/02; H01M8/10, (IPC1-7) H01M8/02; H01M8/10, C08G73/10, C08J5/22, H01B1/06, C08L79/08**- European:****Application number:** JP20020325440 20021108**Priority number(s):** JP20020325440 20021108**Report a data error here**

Abstract of JP2004155998

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkoxy-sulfonated aromatic polyimide excellent in waterproof property, and characteristics such as ion exchange capacity, proton conductivity and low methanol permeability, and an electrolyte membrane using the same.

SOLUTION: This sulfonated aromatic polyimide has a structural unit expressed by formula (17). The electrolyte membrane is the membrane obtained by using the same compound.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-155998

(P2004-155998A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int.Cl.⁷

COB G 73/10

COB J 5/22

HO 1 B 1/06

// HO 1 M 8/02

HO 1 M 8/10

F I

COB G 73/10

COB J 5/22

COB J 5/22

HO 1 B 1/06

HO 1 M 8/02

I O 1

C F G

A

P

テーマコード (参考)

4 F O 7 1

4 J O 4 3

5 G 3 O 1

5 H O 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-325440 (P2002-325440)

(22) 出願日 平成14年11月8日(2002.11.8)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成14年5月1
 0日 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集
 51巻 第1号」に発表

(71) 出願人 800000013

有限会社山口ティール・エル・オー

山口県宇部市東横返1丁目10番8号 常

盤工業会館内

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(71) 出願人 000192464

神栄株式会社

兵庫県神戸市中央区京町77番地の1

(74) 代理人 100065868

弁理士 角田 嘉宏

(74) 代理人 100106242

弁理士 古川 安航

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルコキシスルホン化芳香族ポリイミド及びアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドを含有する
 電解質膜

(57) 【要約】

【課題】 耐水性に優れ、且つ、イオン交換容量、プロトン伝導性及び低メタノール透過性等の特性に優れたアルコキシスルホン化芳香族ポリイミド及びこれを用いた電解質膜を提供する。

【解決手段】 下記の構造単位を有するスルホン化芳香族ポリイミド及びこれを用いた電解質膜である。

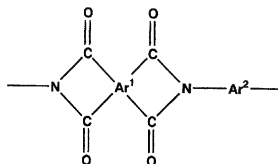
【化19】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式（１）で示される構造単位を有することを特徴とするアルコキシスルホン化芳香族ポリイミド。

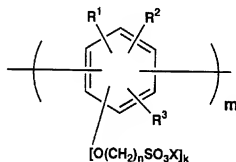
【化 1】



化学式(1)

〔ここで、 Ar^1 は少なくとも 1 つ以上の芳香環を有する 4 価の基であり、 Ar^2 は下記化学式（２）の構造を有する基である。〕

【化 2】



化学式(2)

〔ここで、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 2 のアルキル基を表し、 m は 1 ～ 2 の整数であり、 n は 1 ～ 6 の整数であり、 k は 1 ～ 2 の整数であり、 X は水素原子、アルカリ金属、又は、アンモニウム又は 4 級アミンである。但し、 $k = 2$ のときは R^3 は存在しない。〕

【請求項 2】

請求項 1 の化学式（１）で示される構造単位と下記化学式（３）で示される構造単位とを有し、上記化学式（１）で示される構造単位が 1 ～ 100 重量％であることを特徴とするアルコキシスルホン化芳香族ポリイミド。

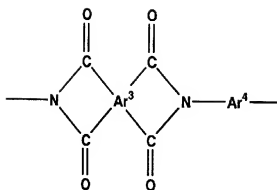
10

20

30

40

【化 3】



化学式(3)

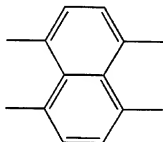
10

【ここで、 Ar^3 は少なくとも 1 つ以上の芳香環を有する 4 価の基であり、 Ar^4 は少なくとも 1 つ以上の芳香環を有する 2 価の基であって置換基としてスルホ基を有しないものである。】

【請求項 3】

Ar^1 が下記化学式 (4) で示される 4 価の基であることを特徴とする請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミド。 20

【化 4】



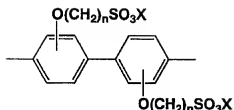
化学式(4)

30

【請求項 4】

Ar^2 が下記化学式 (5) で示される 2 価の基であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミド。

【化 5】



化学式(5)

10

【ここで、 n は1～6の整数である。】

【請求項5】

前記 n が3又は4の整数である請求項4記載のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミド。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドを含有することを特徴とする電解質膜。

【請求項7】

2.5mm厚のフィルムを温度80℃の温水中に50時間以上浸漬後120度に折り曲げて20も破断しない耐水性を有することを特徴とする請求項6に記載の電解質膜。

【請求項8】

温度80℃相対湿度100%において、プロトン伝導度が $0.18/\text{cm}$ 以上であることを特徴とする請求項6又は7記載の電解質膜。

【請求項9】

温度30℃のメタノール水溶液に浸漬して測定したメタノール透過係数が $0.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 以下であることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の電解質膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【発明の属する技術分野】

本発明は、イオン交換樹脂、燃料電池用高分子電解質膜、ガスセンサーなどに好適に用いることができるω-スルホアルコキシ基を有するアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドに関する。また、本発明は、耐水性が改良され、イオン交換容量やプロトン伝導性に優れ、更に、メタノール透過性が小さいことを特徴とするω-スルホアルコキシ基を有するアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドからなる電解質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

スルホ基を有するスルホン化ポリイミドは、吸湿性が高いという特徴を有する電解質として、例えば、燃料電池用高分子電解質膜として検討されている。（例えば、特許文献1参照。）40

しかし、これらのスルホン化ポリイミドは、電子吸引性のスルホ基のためにイミド結合が加水分解するので耐水性が著しく劣るものであった。耐水性を持たせるために、加水分解し易いスルホ基含量成分を減らし、非スルホ基含有成分を多量に含んだ共重合ポリイミドが検討された。しかし、このような共重合ポリイミドフィルムは、スルホ基含有量の低下のためイオン交換容量やプロトン伝導性などの特性を著しく低下させるものであり、電解質膜として好ましいものではなかった。このため、耐水性が改良され且つイオン交換容量やプロトン伝導性などの電解質膜としての特性がより優れた電解質膜が求められていた。

【0003】

特許文献2には、ポリイミドからなるプロトン伝導性膜が開示され、そのポリイミドのシ50

アミン成分には、 ω -スルホアルコキシ基含有芳香族ジアミンが例示されている。しかし、化合物の安定性、工業的入手の容易さ、及びポリイミドの合成の容易さから、芳香環が直接スルホン化された芳香族ジアミンが好適に用いられることが記載されており、一方、 ω -スルホアルコキシ基含有芳香族ジアミンについては、具体的な製造方法や、それを用いたポリイミドの製造例などの説明は全くされていない。また、アルコキシスルホン化ポリイミドが極めて優れた耐水性を有すること、且つ、イオン交換容量やフロン伝導性などの電解質膜としての特性が芳香環が直接スルホン化されたポリイミドに比較してより優れたものであることは全く開示されていなかった。

【0004】

特許文献8～特許文献7には、スルホン化ポリイミド及びそのスルホン化ポリイミドからなる分離膜について開示されている。しかし、アルコキシスルホン化ポリイミドについては言及されていない。

10

【0005】

【特許文献1】

特表2000-510511号公報

【特許文献2】

特開2002-105200号公報

【特許文献3】

特開平5-192552号公報

【特許文献4】

20

特開平6-87957号公報

【特許文献5】

特開平8-333451号公報

【特許文献6】

特開平8-333452号公報

【特許文献7】

特開平8-333453号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の芳香環が直接スルホン化されたスルホン化ポリイミドに較べて著しく耐水性が改良され、且つ、イオン交換容量、フロン伝導性及び低メタノール透過性などの特性がより優れたアルコキシスルホン化芳香族ポリイミド、及び前記アルコキシスルホン化芳香族ポリイミドからなる電解質膜を提供することを目的とする。

30

【0007】

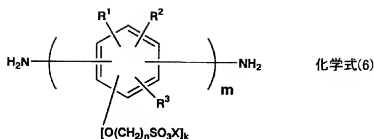
【課題を解決するための手段】

本発明は、前記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、下記化学式(6)で示される構造からなる芳香族ジアミンを原料として合成されるアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドが、吸水時の耐水性が特に優れていること、更に、イオン交換容量、フロン伝導性及び低メタノール透過性などの特性が優れており、電解質膜として極めて好適に用いることが出来ることを見出して、本発明を完成するに至ったものである。

40

【0008】

【化6】



10

【 0 0 0 9 】

ここで、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 2 のアルキル基を表し、 m は 1 ～ 2 の整数であり、 n は 1 ～ 6 の整数であり、 k は 1 ～ 2 の整数であり、 X は水素原子、アルカリ金属、又は、アンモニウム又は 4 級アミンである。但し、 $k = 2$ のときは R^3 は存在しない。

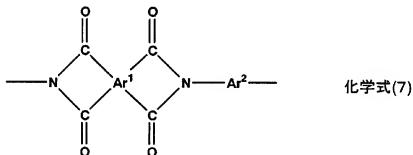
【 0 0 1 0 】

即ち、本発明は、化学式 (7) で示される構造単位を有することを特徴とするアルコシキスルホン化芳香族ポリイミド及び前記アルコシキスルホン化芳香族ポリイミドからなる電解質膜に関する。

20

【 0 0 1 1 】

【 化 7 】



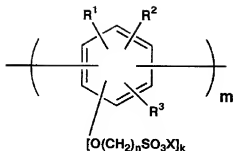
30

【 0 0 1 2 】

ここで、 Ar^1 は少なくとも 1 つ以上の芳香環を有する 4 価の基であり、 Ar^2 は下記化学式 (8) の構造を有する基である。

【 0 0 1 3 】

【 化 8 】



化学式(8)

10

【0014】

ここで、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～2のアルキル基を表し、 m は1～2の整数であり、 n は1～6の整数であり、 k は1～2の整数であり、 X は水素原子、アルカリ金属、又は、アンモニウム又は4級アミンである。但し、 $k=2$ のときは R^3 は存在しない。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミド及び前記アルコキシスルホン化芳香族ポリイミドからなる電解質膜について説明する。

20

【0016】

本発明のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドは、ジアミン成分として、前記化学式(8)で示される構造からなるωスルホアルコキシ基含有芳香族ジアミンを用いることを特徴とする。

【0017】

前記化学式(8)で示される構造からなるωスルホアルコキシ基含有芳香族ジアミンは、例えば、(1)水酸基を有する芳香族ジニトロ化合物とハロゲン化アルキルスルホン酸アルカリ金属とを反応させ、ωスルホアルコキシ基を有する芳香族ジニトロ化合物を合成後、ニトロ基を還元してωスルホアルコキシ基含有芳香族ジアミンを得る方法、(2)水酸基を有する芳香族モノニトロ化合物とハロゲン化アルキルスルホン酸アルカリ金属とを反応させ、ωスルホアルコキシ基を有する芳香族モノニトロ化合物を合成し、アソカップリング反応に続き、還元、転位反応を行うことによって、ωスルホアルコキシ基含有芳香族ジアミンを得る方法など、その構造に応じた合成法で調整することができ

30

【0018】

前記ωスルホアルコキシ基含有芳香族ジアミンの合成法(1)で、水酸基を有する芳香族ジニトロ化合物とハロゲン化アルキルスルホン酸アルカリ金属塩との反応は、水酸基を有する芳香族ジニトロ化合物のアルカリ金属塩とハロゲン化アルキルスルホン酸アルカリ金属塩をN、N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性溶媒中で、50～140℃で1～80時間反応することによって合成できる。

40

【0019】

前記水酸基を有する芳香族ジニトロ化合物は、少なくとも1つ以上の芳香環を有し、且つ、芳香環に直接結合した2個のニトロ基と少なくとも1つ以上の水酸基を有するものであり、例えば、2, 4-ジニトロフェノール、2, 5-ジニトロフェノール、4, 6-ジニトロレゾルシノール、3, 5-ジニトロカテコール、2, 5-ジニトロビドロキノン、4, 4'-ジニトロキシ(3, 3'-ジニトロ)ビフェニル、2, 2'-ジビドロキシ(5, 5'-ジニトロ)ビフェニルなどを好適に挙げることができる。

【0020】

前記水酸基を有する芳香族ジニトロ化合物のアルカリ金属塩は、前記極性溶媒中で、水酸

50

基を有する芳香族ジニトロ化合物と炭酸カリウム又は炭酸ナトリウム等とを、共沸溶媒としてトルエン、ベンゼン、キシレンなどを用いて共沸によって生成水を除去しながら、 $100 \sim 160^{\circ}\text{C}$ で0.5～5時間反応することによって合成できる。

【0021】

また、前記ハロゲン化アルキルスルホン酸アルカリ金属塩は、末端にスルホン酸アルカリ金属塩を有するハロゲン化アルキル化合物であり、例えば、2-アプロモエタンスルホン酸、3-アプロモプロパンスルホン酸、4-アプロモブタンスルホン酸、などのカリウム、ナトリウム、リチウム塩を好適に挙げることができる。

【0022】

前記ω-スルホアルコキシ基含有芳香族ジアミンの合成法(1)で、ω-スルホアルコキシ基を有する芳香族ジニトロ化合物のニトロ基の還元は、日本化学会編、新実験化学講座15、酸化と還元II、丸善、1975年(P.22, 433-435)などに記載されているような公知の方法を用いることができ、例えば、Pd/Cを用い水素添加することによって達成される。

【0023】

前記ω-スルホアルコキシ基含有芳香族ジアミンの合成法(2)で用いられる水酸基を有する芳香族モノニトロ化合物は、少なくとも1つ以上の水酸基を有する芳香族モノニトロ化合物であり、例えば、m-ニトロフェノール、o-ニトロフェノールなどを好適に挙げることができる。

【0024】

前記ω-スルホアルコキシ基含有芳香族ジアミンの合成法(2)において、ω-スルホアルコキシ基を有する芳香族モノニトロ化合物は、水酸基を有する芳香族モノニトロ化合物とハロゲン化アルキルスルホン酸アルカリ金属塩とを、前記ω-スルホアルコキシ基含有芳香族ジアミンの合成法(1)で述べた方法と同様に反応させて合成できる。

【0025】

この合成法(2)で、アソカッパリング反応及びそれに続く転位反応は、日本化学会編、新実験化学講座15、酸化と還元II、丸善、1975年(P.23, 24, 67, 68)及び第4版実験化学講座20、有機合成II、丸善、1992年、P.302などに記載されているような公知の方法を用いることができ、例えば、 $\Sigma n/\text{NaOH}$ /メタノール-水中で加熱してアソベンゼンとし、次いで、 Σn /エタノール-アンモニア中で加熱してビドラソベンゼンにし、濃塩酸中で加熱してベンジジン転移して達成される。

【0026】

本発明のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドの合成に用いられる前記化学式(6)で示される構造からなるω-スルホアルコキシ基含有芳香族ジアミンとしては、特に限定されるものではないが、具体的に、3-(2,4-ジアミノフェノキシ)フロパンスルホン酸、4-(2,4-ジアミノフェノキシ)アタンスルホン酸、3-(2,5-ジアミノフェノキシ)フロパンスルホン酸、4-(2,5-ジアミノフェノキシ)アタンスルホン酸、1,2-ビス(3-スルホアルコボキシ)3,5-ジアミノベンゼン、1,2-ビス(4-スルホアルコボキシ)3,5-ジアミノベンゼン、1,5-ビス(3-スルホアルコボキシ)2,4-ジアミノベンゼン、1,5-ビス(4-スルホアルコボキシ)2,4-ジアミノベンゼン、1,4-ビス(3-スルホアルコボキシ)2,5-ジアミノベンゼン、1,4-ビス(4-スルホアルコボキシ)2,5-ジアミノベンゼン、4,4'-ビス(3-スルホアルコボキシ)3,3'-ジアミノビフェニル、2,2'-ビス(3-スルホアルコボキシ)5,5'-ジアミノビフェニル、2,2'-ビス(3-スルホアルコボキシ)ベンジジン、2,2'-ビス(4-スルホアルコボキシ)ベンジジン、3,3'-ビス(3-スルホアルコボキシ)ベンジジン、3,3'-ビス(4-スルホアルコボキシ)ベンジジン、ベンジジンを好適にあげることができる。特に、2,2'-ビス(3-スルホアルコボキシ)ベンジジン及び2,2'-ビス(4-スルホアルコボキシ)ベンジジンが、得られたアルコキシスルホン化ポリイミドのフロトン伝導性、耐水性、低メタノール透過性などから、好適である。

【0027】

10

20

30

40

50

本発明のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドの合成に用いられる芳香族テトラカルボン酸成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3', 3, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)アロパン、ピロメリット酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、4, 4'-(ヘキサフルオロイソフロピリデン)ジフタル酸、m-(ターフェニル)3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸又はそれらの酸二無水物やエステル化物を挙げることができる。

【0028】

本発明のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドの合成に用いられる芳香族テトラカルボン酸成分としては、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸又はそれらの酸二無水物やエステル化物が、得られたアルコキシスルホン化ポリイミドの耐水性から、特に好適である。

【0029】

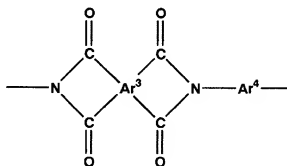
本発明のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドは、ジアミン成分として前記化学式(6)で示される構造からなるω-スルホアルコキシ基含有芳香族ジアミン成分と共に、置換基としてスルホ基を有しないジアミン成分を併用しても構わない。

【0030】

すなわち、本発明のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドは、前記化学式(7)で示される構造単位と共に、下記化学式(9)で示される構造単位を含んで構成されたものである。20

【0031】

【化9】



化学式(9)

【0032】

ここで、Ar³は少なくとも1つ以上の芳香環を有する4価の基であり、Ar⁴は少なくとも1つ以上の芳香環を有する2価の基であって置換基としてスルホ基を有しないものである。 40

【0033】

本発明のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドは、化学式(7)で示される構造単位が全重量に対して1~100重量%、好ましくは10~100重量%、更に50~100重量%、特に70~100重量%である。

【0034】

本発明のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドにおいて、化学式(7)で示される構造単位が全重量に対して1重量%未満になると、イオン交換容量やフロトン伝導性などの特徴を発現し難くなるので好ましくない。また、化学式(9)で示される構造単位を含む共重合アルコキシスルホン化芳香族ポリイミドの構造は、ランダム共重合及び/又はブロッ 50

ク共重合体である。

【0035】

前記化学式(9)で示される構造単位を形成する芳香族テトラカルボン酸成分は、前述の化学式(7)の構造単位を形成する芳香族テトラカルボン酸と同様の芳香族テトラカルボン酸を好適に用いることができる。また、前記化学式(9)で示される構造単位を形成する芳香族ジアミンは、置換基としてスルホ基を有しない芳香族ジアミンであって、例えば、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4,4'-オキシジアニリン、3,4'-オキシジアニリン、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、3,3'-ビス(3-アミノフェニル)スルホン、4,4'-ビス(3-アミノフェニル)ジフェニルスルホン、2,2'-トリフルオロメチルベンジジンなどを好適に挙げることができる。

【0036】

本発明のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドは、前記芳香族テトラカルボン酸成分と前記芳香族ジアミン成分とを用いて、従来公知の記載の方法によって容易に行うことができる。(例えば、特許文献1〜特許文献7参照。)

具体的には、例えば、極性溶媒中で、前記ジアミンと前記芳香族テトラカルボン酸二無水物、8級アミノ化合物、共沸溶媒としてトルエン又はキシレンなどを添加し、140〜220℃に加熱し生成した水を共沸溶媒と共に除去しながら0.5〜100時間縮重合反応させることによって容易に達成できる。この時用いられる8級アミノ化合物としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどを挙げることができ、また、必要ならば、安息香酸、イソキノリンなどを触媒として添加しても良い。芳香族ジアミンのアミノ基と芳香族テトラカルボン酸二無水物の酸二無水物基に対するモル比は、0.95〜1.05の範囲が好ましく、この範囲よりアミノ基が少なくても多くても、ポリイミドの分子量が低くなって得られる膜の強度が低下することから好ましくない。上記の縮重合法によりアミン塩型のスルホン化ポリイミドが得られるが、これを塩酸水溶液などに浸漬しイオン交換することによりアロトニ型のスルホン化ポリイミドが容易に得られる。また、アミン塩型又はアロトニ型のスルホン化ポリイミドをアルカリ金属塩、アンモニウム塩水溶液などに浸漬しイオン交換することによりアルカリ金属塩、アンモニウム塩型のスルホン化ポリイミドが容易に得られる。

【0037】

本発明のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドからなるフィルムは、吸湿性が優れているにも拘わらず、耐水性が極めて良好である。具体的には、25μm厚のフィルムを温度80℃の温水中に50時間以上浸漬後120度折り曲げても破断しない。一方、従来の特許文献などに記載されている2,2'-ベンジジンスルホン酸等のスルホ基が芳香環に直接結合したスルホン化芳香族ジアミンから合成したスルホン化芳香族ポリイミドからなるフィルムは、同様の条件でスルホ基の結合した芳香環のイミド環が容易に加水分解を起こすので、非スルホン化ジアミンとの共重合組成にも依存するが、1分〜数時間程度で溶解しないし破断する。

【0038】

また、本発明のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドからなるフィルムは、好ましくは、温度80℃相対湿度100%において0.18/cm以上、特に0.1〜3.08/cmの極めて高いアロトニ伝導度を示す。更に、本発明のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドからなるフィルムは、好ましくは、温度80℃の希薄メタノール水溶液に浸漬して測定したメタノール透過係数が $0.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Sec}$ 以下、特に $0.01 \times 10^{-6} \sim 0.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Sec}$ の極めて低いものである。

【0039】

以上のとおり、本発明のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドは、電解質膜として実用的に極めて好適なものであって、イオン交換用、燃料電池用高分子電解質膜用、ガスセンサー用などに好適に用いることができるものである。

【0040】

10

20

30

40

50

本発明の電解質膜は、前記アルコキシスルホン化芳香族ポリイミドを含んで構成されるものであって、前記アルコキシスルホン化芳香族ポリイミド以外の樹脂成分を含んだ組成物であっても構わないが、前記アルコキシスルホン化芳香族ポリイミドが全樹脂成分中 10 重量%以上、好ましくは 50 重量%以上、更に 80 重量%以上が、更には、90 重量%以上、特に 100 重量%が好適である。

【0041】

樹脂成分中 10 重量%未満では、本発明のアルコキシスルホン化芳香族ポリイミドの良好な電解質としての特性を発現することが難しい。

【0042】

また、他の樹脂成分との組成物を構成する場合、他の樹脂成分は特に限定されないが、例えば、置換基としてスルホ基を有するか又は有さない芳香族ポリイミドを用いても構わない。

【0043】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0044】

尚、以下の合成例に示した¹H-NMRのデータは、溶媒として重水素化ジメチルスルホキシドを用いて、日本電子JEOLEX-270により測定した。

【0045】

本発明における評価方法及び評価基準は以下のとおりである。

【0046】

(耐水性)

フロン型スルホン化ポリイミドからなる膜のサンアル(2cm×2cm×25μmのフィルム)を80℃又は50℃の水に所定時間浸漬した後取り出し、ピンセットを用いて120度に折り曲げた時の破断の有無を目視で観察し評価した。破断がない場合を○、破断する場合を×で示す。

【0047】

(吸水性)

フロン型スルホン化ポリイミドからなる膜のサンアル(2cm×2cm×25μmのフィルム)を120℃で2時間真空乾燥し、乾燥重量W0を測定した後、80℃又は50℃の水に所定時間浸漬した。サンアルを水から取り出し、手早く表面に付着した水をろ紙で拭き取り秤量瓶に入れて、重量Wを測定し、次式、
$$S = [(W - W_0) / W_0] \times 100$$
で吸水率S(%)を求めた。

【0048】

(水蒸気収着量)

フロン型スルホン化ポリイミドからなる膜のサンアル(厚み25μmのフィルム)80mmφを用いて、水蒸気の収着量を所定の温度及び湿度雰囲気中で、容量法により日本ベル(株)製の容量法収着装置BEL-188Pを用いて測定した。

【0049】

(フロン伝導性)

テフロン(登録商標)製のフロン伝導度測定セルに、フロン型スルホン化ポリイミドからなる膜のサンアル(0.5cm×1.5cm×25μmのフィルム)と2枚の白金黒電極(電極間隔0.5cm)を取り付け、所定の温度の水(これを相対湿度100%とした。)又は湿度湿度制御したチャンバー内に置き、日置電気(株)製3552LCRHイテスタを用いて、複素インピーダンス測定法によりフロン伝導度を測定した。

【0050】

(メタノール透過性)

フロン型スルホン化ポリイミドからなる膜(直径6cm×厚み25μmのフィルム)及びナフィオン117膜(デュボソ社製電解質膜、直径6cm×厚み170μmのフィルム)

10

20

30

40

50

のサンアル（直径6cm×厚み25μmのフィルム）を用いて、アクリル製の液透過測定セル（この測定セルにおいて、容量350mlの供給側セルと100mlの透過側セルとの間にバイトンゴムのシール板を介してサンアル膜を挟み付ける。供給側と透過側液はマグネチックスターラで攪拌する。有効膜透過面積：16cm²）を温度30℃に制御したチャンパー内に置き、供給側にメタノールを10%添加して、透過側のメタノール組成をガスクロ分析してメタノール透過係数を求めた。

【0051】

以下の実施例及び比較例を用いた化合物の略号は次のとおりである。

NTDA：1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、

DAPPS：3-(2', 4'-ジアミノフェノキシ)アロパンスルホン酸、

2, 2'-BSPB：2, 2'-ビス(3-スルホアロポキシ)ベンジジン、

3, 3'-BSPB：3, 3'-ビス(3-スルホアロポキシ)ベンジジン、

m-PDA：m-フェニレンジアミン、

BDSA：2, 2'-ベンジジンスルホン酸、

ODA：4, 4'-オキシジアニリン、

DMF：N, N-ジメチルホルムアミド、

DMSO：ジメチルスルホキシド。

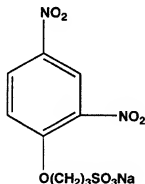
【0052】

（実施例1）

（1）3-(2', 4'-ジニトロフェノキシ)アロパンスルホン酸ナトリウム塩の合成
以下の手順で、下記化学式（10）の3-(2', 4'-ジニトロフェノキシ)アロパンスルホン酸ナトリウム塩を合成した。

【0053】

【化10】



化学式(10)

【0054】

完全に乾燥させた100mlの4つ口フラスコに2, 4-ジニトロフェノール1.84g（10ミリモル）とDMF10mlとを加え、窒素気流下で攪拌した。これに水酸化ナトリウム0.4gを水0.6mlに溶かした溶液を加え、室温で0.5時間攪拌した。この反応混合物にトルエン15mlを加えたあと、2時間加熱・還流して生成水をトルエンとの共沸で反応系外に除去した。次いで反応混合物を室温に冷却し、3-アロモアロパンスルホン酸ナトリウム2.25gを一度に加え、110℃に再加熱して48時間反応させた。この反応混合物を室温に冷却後ろ過し、その液を減圧下で留去して得られた固体をエタノール/水混合液体から再結晶した後、真空乾燥し、淡黄色固体生成物1.7gを得た。収率は50%であった。

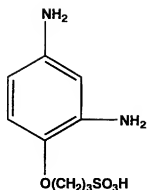
【0055】

（2）DAPPS-塩酸塩の合成

以下の手順で、下記化学式（11）のDAPPS-塩酸塩を合成した。

【 0 0 5 6 】

【 化 1 1 】



-HCl

化学式(11)

10

【 0 0 5 7 】

完全に乾燥させた100mlの4つフラスコに、3-(2', 4'-ジニトロフェノキシ)アロバンスルホン酸ナトリウム1.64g(5.0ミリモル)、水6ml、エタノール6mlを加え、窒素気流下で攪拌し、次いで、パラジウム/活性炭(Pd/C)0.1gを加えて90℃に加熱し、ヒドラジン1水和物4mlを滴下し、反応混合液を90℃で20時間保持した。室温に冷却後、反応混合液を過し、液を6mlの濃塩酸に加えた。これをアセトン100mlに注いで加え、生成した沈殿を別、アセトン洗浄及び真空乾燥することによって、淡赤色の生成物1.3gを得た。収率は92%であった。

20

【 0 0 5 8 】

この生成物について、トリエチルアミンの存在下でH-NMRを測定した。6.50-6.40ppm(d)、5.97-5.93ppm(s)、5.80-5.70ppm(d)が観測され、フェニル環のプロトンに帰属された。4.6-4.2ppm(b)はアミノ基のプロトンに、3.88-3.78ppm(t)はエーテル結合に隣接するCH2のプロトンに、2.65-2.55ppm(t)はスルホ基に隣接するCH2のプロトンに、2.02-1.88ppm(m)は中間のCH2のプロトンに、それぞれ帰属された。その帰属と積分強度比から、生成物は化学式(11)の化学構造を有することが確認された。

30

【 0 0 5 9 】

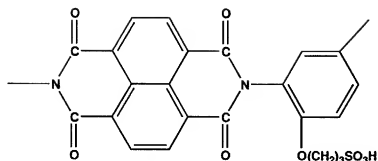
(8)NTDAとDAPPSからのポリイミドの製造

以下の手順で、下記化学式(12)の構造単位からなるNTDA-DAPPSポリイミドからなる膜を製造した。

【 0 0 6 0 】

【 化 1 2 】

40



化学式(12)

10

【0061】

完全に乾燥させた100mlの4つコフラスコに、DAPPS-塩酸塩0.43g(1.5ミリモル)、m-クレゾール3.5ml及びトリエチルアミン0.46mlを加え、窒素気流下で攪拌し、DAPPS-塩酸塩が完全に溶解した後、NTDA0.40g(1.5ミリモル)と触媒の安息香酸0.26gとを加え、反応混合液を80℃で4時間次いで180℃で20時間加熱した。反応混合液を室温に冷却後、m-クレゾール5mlを加えて高粘度の液を希釈したのち、アセトン中に注いで加え、糸状の沈殿物を得た。これを別し、アセトンで洗浄した後、真空乾燥して、NTDA-DAPPSポリイミド(トリエチルアミン塩)を得た。

20

【0062】

これをDMSOに溶かした5%溶液をガラス板上に流延し、80℃で10時間乾燥することにより、NTDA-DAPPSポリイミド(トリエチルアミン塩)からなる柔軟なフィルムを得た。このフィルムを60℃のメタノールに1時間浸漬し、次いで1Nの塩酸水溶液に室温で10時間浸漬してフロトン交換した後、水洗し150℃で15時間真空乾燥して、フロトン型のNTDA-DAPPSポリイミド膜を得た。

30

【0063】

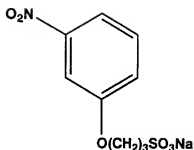
(実施例2)

(1) 3-(3'-ニトロフェノキシ)フロパンスルホン酸ナトリウムの合成

以下の手順で、下記化学式(13)の3-(3'-ニトロフェノキシ)フロパンスルホン酸ナトリウム塩を合成した。

【0064】

【化13】



化学式(13)

10

【0065】

完全に乾燥させた100mlの4つフラスコに、*m*-ニトロフェノール13.9g(100ミリモル)とDMF120mlとを加え、窒素雰囲気下で攪拌した。*m*-ニトロフェノールが溶解した後、炭酸カリウム20g(150ミリモル)とトルエン20mlとを加えた。この反応混合物を室温で30分間攪拌した後、加熱・還流を2時間行なった。反応混合物を再び室温まで冷却し、3-アロモアロパンスルホン酸ナトリウム22.5g(100ミリモル)を一度に加えて110℃まで再加熱し、この温度で24時間保持した。次に、室温まで冷却した後、暗色の反応液を過し、別れた沈殿物をアセトンで洗浄した後、40℃で10時間真空乾燥させた。得られた固形物にDMF300mlを加え、この混合物を室温で30分間攪拌し、不溶解の無機塩を過して除いた。更に、ろ液から溶媒(DMSO)を減圧下で留去し、得られた固形物をアセトンで洗浄し、50℃で20時間真空乾燥させた。この固形物をメタノールから再結晶することにより精製し、24gの化学式(13)の3-(3'-ニトロフェノキシ)アロパンスルホン酸ナトリウム塩を得た。収率は86%であった。

20

【0066】

この生成物について、¹H-NMRを測定した。その結果、7.82ppm(d)、7.69ppm(s)、7.60-7.55(七)及び7.44-7.37(m)が観測され、フェニル環のHに基づくシグナルとして帰属された。また、4.22-4.18ppm(七)はエーテル結合に隣接するCH₂のアロトンに、2.62-2.56ppm(七)はスルホ基に隣接するCH₂のアロトンに、2.09-1.99ppm(m)は中間のCH₂のアロトンにそれぞれ帰属された。その帰属と積分強度比から、生成物は化学式(13)の構造を有することが確認された。

30

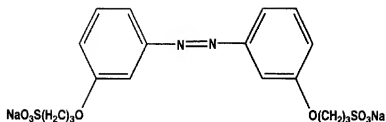
【0067】

(2) 3, 3'-ビス(3-スルホアロポキシ)アソベンゼンナトリウム塩の合成
以下の手順で、下記化学式(14)の3, 3'-ビス(3-スルホアロポキシ)アソベンゼンナトリウム塩を合成した。

40

【0068】

【化14】



化学式(14)

10

【0069】

完全に乾燥させた100mlの4つフラスコに、3-(3'-ニトロフェノキシ)アロパンスルホン酸ナトリウム5.7g(20ミリモル)と水15mlとメタノール15mlとを加え、窒素を流しながら亜鉛粉4.6gを加えた。混合物を攪しながら90℃まで加熱し、次に、水10mlに溶解した水酸化ナトリウム5gをフラスコ内に滴下した。この反応混合液を90℃で3時間攪した後、室温まで冷却し、過した液を減圧下で留去し、得られた固形物をエタノールで洗浄し、これを60℃で20時間真空乾燥させ、オレンジ色の生成物4.4gを得た。収率は88%であった。

20

【0070】

この生成物について、¹H-NMRを測定した。その結果、7.51ppm(m)、7.4ppm(s)、7.15ppm(splite)が観測され、フェニル環のHに基づくシグナルとして帰属された。アロポキシ基のアロトンのシグナルは、前記と同様に帰属された。その帰属と積分強度比から、生成物は化学式(14)の化学構造を有することが確認された。

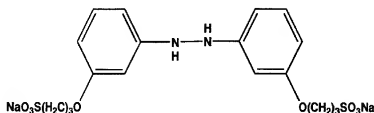
【0071】

(3) 3, 3'-ビス(3-スルホアロポキシ)ヒドラゾベンゼンナトリウム塩の合成以下の手順で、下記化学式(15)の3, 3'-ビス(3-スルホアロポキシ)ヒドラゾベンゼンナトリウム塩を合成した。

30

【0072】

【化15】



化学式(15)

40

【0073】

完全に乾燥させた100mlの4つフラスコに、3, 3'-ビス(3-スルホアロポキシ)アゾベンゼンナトリウム1.5g(3.0ミリモル)と水15mlと酢酸1.5m

50

1とを窒素雰囲気にて攪しながら加えた。次に、反応混合物を90℃まで加熱し、亞鉛粉1.5gを素早く加え、反応混合液を更に1時間この温度で攪した。室温まで冷却した後、反応混合物を過し、液から溶媒を減圧下で留去した。得られた固形物をエタノールで洗浄した後、真空乾燥させて灰白色の固体生成物1.32gを得た。収率は87%であった。

【0074】

この生成物について、¹H-NMRを測定した。その結果、7.25-7.15 (t) P P m、6.77-6.62 P P m (m) が観測され、フェニル環のHに基づくシグナルとして帰属された。アロポキシ基のプロトンのシグナルは、前記と同様に帰属された。その帰属と積分強度比から、生成物は化学式(15)の化学構造を有することが確認された。

10

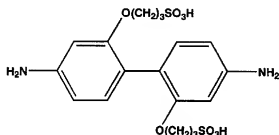
【0075】

(4) 2, 2'-B S P Bの合成

以下の手順で、化学式(16)の2, 2'-B S P Bを合成した。

【0076】

【化16】



化学式(16)

20

【0077】

完全に乾燥させた100mlの4つ口フラスコに、3, 3'-ビス(3-スルホアロポキシ)ビドランプベンゼンナトリウム1.0gと水5mlと濃塩酸5mlとを窒素気流下で攪しながら加えた。混合物を100℃で2時間加熱した後、室温まで冷却した。生成した沈殿を過し、真空乾燥することにより、化学式(16)に示す白色の2, 2'-B S P B 0.5gを得た。収率は60%であった。

30

【0078】

この生成物について、トリエチルアミンの存在下で¹H-NMRを測定した。その結果、6.77-6.71 P P m (d)、6.2 P P m (s) が観測され、フェニル環のHに基づくシグナルとして帰属された。4.91 P P m (b r) は2つのアミノ基のプロトンに帰属された。また、3.9-3.8 P P m (t) はエーテル結合に隣接するCH2のプロトンに、2.52-2.45 P P m (t) はスルホ基に隣接するCH2のプロトンに、1.98-1.79 P P m (m) は中間のCH2のプロトンにそれぞれ帰属された。その帰属と積分強度比から、生成物は化学式(16)の化学構造を有することが確認された。

40

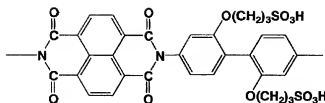
【0079】

(5) N T D Aと2, 2'-B S P Bからなるポリイミドの製造

以下に示す手順で、化学式(17)で示される構造単位からなるN T D A-2, 2'-B S P Bポリイミドからなる膜を製造した。

【0080】

【化17】



化学式(17)

10

【0081】

完全に乾燥させた100mlの4つコフラスコに、2, 2'-BSPB 0.92g (2ミリモル)とm-クレゾール7.0mlとトリエチルアミン1.0mlとを窒素気流中で攪しながら投入した。2, 2'-BSPBが完全に溶解した後、NTDA 0.536g (2ミリモル)と触媒の安息香酸0.17gとを前記フラスコに加えた。反応混合液を80℃で4時間加熱し次いで180℃で20時間加熱した。反応混合物を室温まで冷却した後、m-クレゾール60mlを加え、更に80℃に再加熱した。その反応混合物をアセトン中に投入した。得られる繊維状の沈殿物を取り、60℃で20時間真空乾燥させることにより、NTDA-2, 2'-BSPBポリイミド(トリエチルアミン型)を得た。

20

【0082】

これをDMSOに溶解し、過した粘性のある液をガラス板上に流延し、80℃で10時間乾燥させてフィルムを得た。フィルムを60℃で1時間メタノール中に浸漬した後、室温で1.0N塩酸に10時間浸漬してアロトン交換した後水洗し、次いで150℃で10時間真空乾燥させて、アロトン型のNTDA-2, 2'-BSPBポリイミドからなる膜を得た。

【0083】

(実施例3)

ジアミン成分として実施例2で合成した2, 2'-BSPB 0.736g (1.60ミリモル)とmetaフェニレンジアミン(m-PDA) 0.043g (0.40ミリモル)との混合物を用いた以外は実施例2と同様の方法によって、NTDA-2, 2'-BSPB/m-PDA共重合ポリイミド(トリエチルアミン型)を得た。これを、実施例2と同様に、キャスト製膜、アロトン交換し、アロトン型のNTDA-2, 2'-BSPB/m-PDA共重合ポリイミドからなる膜を得た。

30

【0084】

(実施例4)

m-ニトロフェノールに代えてo-ニトロフェノールを用いた以外、実施例2と同様の方法によって、3, 3'-BSPBを合成した。全体での収率は46%であった。

【0085】

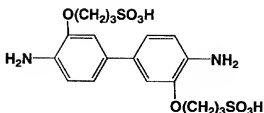
この生成物について、トリエチルアミンの存在下で¹H-NMRを測定した。6.98-6.93ppm(s)、6.93-6.82ppm(d)、6.70-6.60ppm(d)が観測され、フェニル環のアロトンに帰属された。4.9-4.5ppm(b)はアミノ基のアロトンに、4.17-4.02ppm(t)はエーテル結合に隣接するCH₂のアロトンに、2.8ppm附近(トリエチルアミンのシグナルと重なる)はスルホ基に隣接するCH₂のアロトンに、2.15-1.98ppm(m)は中間のCH₂のアロトンに、それぞれ帰属された。その帰属と積分強度比から、生成物は下記化学式(18)の化学構造を有することが確認された。

40

【0086】

【化18】

50



化学式(18)

10

【0087】

ジアミン成分として前記 3, 3'-BSPB 0.920g (2mmol) 用いる以外は実施例 2 と同様の方法によって、NTDA-3, 3'-BSPB ポリイミド (トリエチルアミン型) を得た。これを、実施例 2 と同様に、キャスト製膜、フロトン交換し、フロトン型の NTDA-3, 3'-BSPB ポリイミドからなる膜を得た。

【0088】

(比較例 1)

NTDA-BDSA ポリイミド膜の調製

20

ジアミン成分として BDSA 0.689g 用いた以外は実施例 2 と同様の方法によってポリイミド (トリエチルアミン型) を合成し、柔軟なフィルムを得た。1.0N 塩酸に 1 時間浸漬する以外は実施例 2 と同様の方法によってフロトン交換処理して、フロトン型の NTDA-BDSA ポリイミドからなる膜を得た。

【0089】

(比較例 2)

NTDA-BDSA/ODA 共重合ポリイミド膜の調製

ジアミン成分として BDSA を 0.344g (1.0mmol) と、ODA 0.200g (1.0mmol) とを用いる以外実施例 2 と同様に、NTDA-2, 2'-BDSA/ODA 共重合ポリイミド (トリエチルアミン型) を合成し、柔軟なフィルムを得た。このフィルムを実施例 2 と同様の方法によってフロトン交換処理して、フロトン型の NTDA-BDSA/ODA 共重合ポリイミドからなる膜を得た。

30

【0090】

<ポリイミド膜の評価>

前記実施例及び比較例で調製したポリイミドからなる膜の耐水性、吸水性、水蒸気収着量及びフロトン伝導性を評価した。結果を表 1、表 2 に示す。

【0091】

尚、比較例 1 で得られた NTDA-BDSA ポリイミドからなる膜は、50℃ の水中 1 分間で破断が生じるほど耐水性が低いものであるため、加湿状態で実質的なフィルム形状を保持できなかった。このため、吸水性、水蒸気収着量及びフロトン伝導性の評価をすることができなかった。比較例 2 で得られた NTDA-BDSA/ODA 共重合ポリイミドからなる膜は、80℃ の水中に 6 時間浸漬すると破断が生じ実質的なフィルム形状を保持することが難しくなるため、吸水性の測定は 80℃ の水中に 5.5 時間浸漬したあとで測定した。

40

【0092】

【表 1】

	ポリイミド 酸成分	耐水性			吸水性			水蒸気吸着量 (50°C)	
		浸漬温度 (°C)	浸漬時間 (時間)	評価結果	浸漬温度 (°C)	浸漬時間 (時間)	吸水率 (%)	相対湿度 50% (%)	相対湿度 100% (%)
実施例1	NTDA (100) DAPPS (100)	80	200	○	80	28	63	15	28
実施例2	NTDA (100) 2, 2'-BSPB (100)	80	4000	○	80	40	131	16	32
実施例3	NTDA (100) 2, 2'-BSPB/m-PDA (80/20)	80	10000	○	80	72	100	13	25
実施例4	NTDA (100) 3, 3'-BSPB (100)	80	1000	○	80	72	137	17	33
比較例1	NTDA (100) BDSA (100)	50	1分	×	—	—	—	—	—
比較例2	NTDA (100) BDSA/ODA (50/50)	80	6	×	80	5.5	79	—	—

	ポリイミド		プロトン伝導度 (50℃) (S/cm)			プロトン伝導度 (80℃) (S/cm)		
	酸成分 (モル比)	アミン成分 (モル比)	相対湿度 50%	相対湿度 80%	相対湿度 100%	相対湿度 50%	相対湿度 80%	相対湿度 100%
実施例1	NTDA (100)	DAPS (100)	0.003	0.023	0.200	0.005	0.039	0.300
実施例2	NTDA (100)	2, 2' -BSPB (100)	0.011	0.106	0.560	0.035	0.183	0.920
実施例3	NTDA (100)	2, 2' -BSPB/m-PDA (80/20)	0.010	0.100	0.500	0.030	0.170	0.800
実施例4	NTDA (100)	3, 3' -BSPB (100)	0.009	0.105	0.560	0.030	0.180	0.900
比較例1	NTDA (100)	BDSA (100)	—	—	—	—	—	—
比較例2	NTDA (100)	BDSA/ODA (50/50)	0.003	0.013	0.110	—	—	0.180

【0094】

また、前記実施例1、2で調製したポリイミドからなる膜と、デュボン社の電解質膜であるナフイオン117（登録商標）とのメタノール透過係数を測定した結果、表3のとおりであった。

【0095】

【表3】

10

20

30

40

	メタノール透過係数 (30°C) ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)
実施例1の膜	0.39
実施例2の膜	0.49
ナフィオン117膜	1.72

10

【0096】

【発明の効果】

本発明は、以上の説明のとおりのものであるから、以下の効果を奏する。即ち、本発明は、従来のスルホン化ポリイミドに較べて著しく耐水性が改良され、且つ、イオン交換容量、プロトン伝導性及び低メタノール透過性などの特性がより優れたアルコキシスルホン化芳香族ポリイミド及び前記アルコキシスルホン化芳香族ポリイミドからなるイオン交換膜や燃料電池用高分子電解質膜として有用な電解質膜を提供することができる。

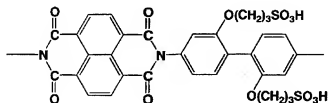
20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
 C 0 8 L 79:08 H 0 1 M 8/10
 C 0 8 L 79:08 Z

(74)代理人 100110951
 弁理士 西谷 俊男
 (72)発明者 岡本 健一
 山口県宇部市常盤台2丁目16-1 山口大学工学部内
 (72)発明者 畠多 英敏
 山口県宇部市常盤台2丁目16-1 山口大学工学部内
 (72)発明者 房 建華
 アメリカ合衆国 44106 オハイオ クリーブランド コーネル ロード 2085 アパ-
 トメント 305
 (72)発明者 平野 徹治
 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社宇部研究所内
 (72)発明者 木内 政行
 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社宇部研究所内
 (72)発明者 上田 政弘
 兵庫県神戸市西区室谷2丁目2-7 神栄株式会社神戸テクノセンター内
 (72)発明者 中村 和雅
 兵庫県神戸市西区室谷2丁目2-7 神栄株式会社神戸テクノセンター内
 Fターム(参考) 4F071 AA60 AF09 AF37 AH15 BA01 BB02 BC01
 4J043 PA02 PA04 PA08 PC186 QB15 QB26 QB31 RA35 SA06 SA61
 SA82 SB01 SB03 TA14 TA22 TB01 UA121 UA122 UA131 UA132
 UA141 UA252 UA262 UB012 UB022 UB062 UB122 UB152 UB401 UB402
 XA13 XA19 XB15 ZA44 ZB13 ZB14 ZB60
 5G301 CA30 CD01
 5H026 AA08 HH00 HH03 HH06 HH08 HH10

【要約の続き】



化学式(17)

【選択図】 なし